

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—49256

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 L 59/00 2102—4 J
 C 08 J 7/04 1 0 2 7446—4 F
 C 08 K 3/24 C A M 7342—4 J
 C 23 C 3/02 1 0 1 7011—4 K

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月21日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ メツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物及び
 該組成物に対するメツキ方法

相模原市上鶴間3130の4

⑯ 発明者 河口明義

鳴門市里浦町里浦字花面649—
 2 大塚化学薬品株式会社鳴門工
 場内

⑰ 特 願 昭57—160648

⑰ 出 願 昭57(1982)9月14日

⑰ 発明者 山口章三郎
 東京都文京区本郷4の9の8

⑰ 出 願 人 大塚化学薬品株式会社
 大阪市東区豊後町10番地

⑰ 発明者 関口勇

⑰ 代理人 弁理士 朝日奈宗太

明 細 書

1 発明の名称

メツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物及び
 該組成物に対するメツキ方法

チレン樹脂組成物に対するメツキ方法。

4 チタン酸カリウム単結晶繊維が、繊維径1μ以下、
 平均繊維長5〜100μ、アスペクト比が10〜200のも
 のである特許請求の範囲第3項記載のメツキ方法。

2 特許請求の範囲

- 1 ポリオキシメチレン単独重合体あるいはポリ
 オキシメチレン共重合体に対し、5〜30重量%のチ
 タン酸カリウム単結晶繊維を配合したことを特徴
 とするメツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物。
- 2 チタン酸カリウム単結晶繊維が、繊維径1μ以
 下、平均繊維長5〜100μ、アスペクト比が10
 〜200のものである特許請求の範囲第1項記
 載のメツキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物。
- 3 ジオキサン溶液ついで重クロム酸カリ-硫酸-
 リン酸水溶液でエッチング処理をした後メツキ
 (ポリオキシメチレン単独重合体あるいは)
 を施すことを特徴とするポリオキシメチレン共
 重合体に対し、5〜30重量%のチタン酸カリ
 ウム単結晶繊維を配合してなるポリオキシメ

3 発明の詳細な説明

本発明は、メツキ性に優れたポリオキシメチ
 レン樹脂組成物及び該樹脂組成物の成形品に対
 するメツキ方法に関するものである。

周知の如く、プラスチックに対するメツキは、
 プラスチックに対し金属的な外観、機械的強度、
 耐熱性、耐候性、耐水性、導電性等の諸性質を付
 与しうる効果があるので、軽量化、コストの低減の為
 に自動車部品、電気部品、装飾品などの分野で
 金属材料の代替が広く行なわれている。しかし、
 これまでプラスチックメツキの素材として実用化さ
 れてきたのはABS樹脂が殆んどであり、ポリプ
 ロビレン、ポリカーボネート、ポリアセタール(ポリ
 オキシメチレン樹脂)、ポリサルホンへのメツキに
 ついても種々提案がなされているにも拘らず、

殆んど実用化されていないのが現状である。

その理由は、ABS以外の樹脂ではエッチングに難がある為、メッキ膜の充分な接着強度が得られず、熱サイクル試験に耐えないという実用上の問題点が残っているからである。しかしながら、ABS樹脂メッキ品は、強度、剛性、耐熱性、耐溶剤性において充分満足の得られるものではない為、他のプラスチックと比較して、①バランスのとれた機械的性質、②プラスチックの中では最高の疲労強さ、③広い環境下で耐クリープ性が良い、④摩耗、腐蝕特性にすぐれている、⑤耐有機薬品性良好、⑥寸法安定性が良い等の特長を有するポリオキシメチレン樹脂へのメッキが望まれている訳である。

従来ポリオキシメチレン樹脂へのメッキについては、(イ)エッチング前に特殊配合塗料を塗装・硬化せしめる方法、(ロ)平均粒径が $0.1 \sim 4.0 \mu$ の周期律表第Ⅱ族金属の炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩またはそれらの混合物を配合する方法等が提案されているが、(イ)の方法は塗装・硬化に手間がかかりかつ不経済であること、(ロ)の方法は

非常に合理的な方法であるが、メッキ層の接着性改良に今一步効果が小さく、満足のいく段階にないのが現状である。

本発明者は、ABS樹脂と類似の方法で、しかもメッキ層の密着強度を充分に上げる為に種々検討した結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明はポリオキシメチレン単独重合体あるいはポリオキシメチレン共重合体に対して、5~30重量%のチタン酸カリウム単結晶繊維を配合したことを特徴とするメッキ用ポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものであり、さらに、エッチング液としてジオキサン溶液処理後、重クロム酸カリ-硫酸-リン酸水溶液を使用することを特徴とする前記樹脂組成物に対するメッキ方法に関するものである。

本発明に用いられるポリオキシメチレン樹脂としては、ホルムアルデヒドの単独重合体であつてもよく、ポリオキシメチレンの繰返し構造のところに連鎖的な分解を食いとめる為に第二成分として少なくとも2個の隣接炭素原子を有

する環状エーテル例えばエチレンオキサイド、1,3-ジオキサラン等を0.5~10モル%含有するポリオキシメチレン共重合体がすべて適用可能である。

本発明に用いられるチタン酸カリウム単結晶繊維としては、その組成が $K_2O \cdot n(TiO_2)$ 又は $K_2O \cdot n(TiO_2) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (式中、 n は2~8の整数)で示される無機質単結晶繊維を意味し、具体的には、例えば4チタン酸カリウム繊維、6チタン酸カリウム繊維又は8チタン酸カリウム繊維などの単独あるいはこれらの混合物であつて、繊維径 1μ 以下、平均繊維長 $5 \sim 100 \mu$ でかつ平均繊維長/繊維径(アスペクト比)が $10 \sim 200$ のものが好適である。

ここで、チタン酸カリウム単結晶繊維の繊維径、平均繊維長及びアスペクト比は、走査型電子顕微鏡により、少なくとも5以上の視野数につき1視野あたり少なくとも10本以上の繊維について測定された値である。

チタン酸カリウムウイスキーの繊維径、平均

繊維長及びアスペクト比が前記範囲を外れる場合、例えば繊維径が 1μ よりも大で、平均繊維長が 5μ より小、即ちアスペクト比が5より小であると、メッキ層の密着性の向上効果が殆んどみられず、好ましくない。

また、平均繊維長が 100μ よりも長くなるとメッキ製品の外觀が悪くなり、好ましくない。

本発明において使用されるチタン酸カリウム単結晶繊維は、「ティスモ」(TISMO、大塚化学薬品製)なる商標で市販されているものがそのまま使用でき、これは繊維径 $0.2 \sim 0.5 \mu$ 、平均繊維長 $10 \sim 20 \mu$ 、アスペクト比 $20 \sim 100$ の高強度単結晶繊維であり、プラスチック強化材の役目も有する。チタン酸カリウム単結晶繊維は、未処理のまま使用しても支障ないが、樹脂との接着性を更に良くする為に、通常のカップリング剤、例えばエポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン等のシラン系あるいはチタネート系カップリング剤などで処理するのがより好ましい。

酸チタン酸カリウム単結晶繊維は、ポリオキシメチレン樹脂に対して5〜30重量%混和することにより本発明の目的とする効果が発揮される。混和量が5重量%未満では密着性向上効果が乏しく、又反対に30重量%を超えると混和性、成形性に問題がおきやすく、又チタン酸カリウム繊維が比較的高価な為不経済でもあり、いずれも望ましくない。

本発明においては、密着性、外観等の物性を低下させない範囲において、更に他の無機充填材例えばガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト、ワラストナイト等の繊維材料あるいは炭酸カルシウム、タルク等の粒子状充填材を混入しても良い。そしてこれらの充填材のポリオキシメチレン樹脂への混和は、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の通常の方法で行なうことができる。

かくして得られたメッキ用樹脂組成物は、所望の形状の成形品に成形されるが、成形方法は射出成形の他、圧縮成形、押出成形等通常行な

われている方法が用いられる。

当該成形品にメッキ処理を施す方法としては、従来のABS樹脂へのメッキ方法、即ちサンドペーパー仕上、脱脂、エッチング、センシタイジング、アクチベイティング、中和を経た後、化学メッキ及び電気メッキを施す方法が採用される。

該エッチング工程におけるエッチング液としては、従来より重クロム酸塩または無水クロム酸と硫酸とを主体としたクロム酸混液が知られているが、本発明においては、特にジオキサン溶液に浸漬後、重クロム酸カリ-硫酸-リン酸-水混合液により処理したものが非常に理想的な粗面化が行なわれていることが認められ、メッキ用ポリオキシメチレン樹脂組成とエッチング方法との相乗効果により、メッキ層の密着性向上効果が明確に見出されたものである。

又、従来ポリオキシメチレン樹脂製品への化学メッキでは、化学ニッケルを使用することが密着強度の面から必須条件とされていたが、本

発明の方法によれば、ABS樹脂製品同様、化学銅メッキでも十分な密着強度が得られることは、特筆に値する。

これまで、実用的なメッキ被膜が得られる材料として、殆んどABS樹脂のみしか知られておらず、性能上不満を持たれていた状況であつたが、強度、剛性、耐熱性、耐疲労性等のポリオキシメチレン樹脂の機能特性を活かし、金属様の装飾性を持った商品の製造が実用上可能になつた意義は極めて大きく、電機部品、自動車部品、その他産業機器部品としての用途が大きくひろげられる見通しがでてきた。

次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、例示は単に説明のためのものであり、これにより本発明の技術的範囲が限定されるものではない。

実施例1〜4および比較例1

ポリオキシメチレン単独重合体(デルリン500、デュボン・フアーイースト製)

ポリオキシメチレン共重合体(ジユラコンM90-

02、ポリプラスチック調製)

チタン酸カリウム単結晶繊維(テイスモD-102(エポキシラン処理品)、大塚化学薬品調製)

を、第1表に示す配合にてタンブラーミキサーで混合した後、押出機にて混練し、ペレタイズを行なつた。次いでスクリーインライン型射出成形機を用いて成形温度200℃、金型温度60℃にて厚さ3mm、長さ70mm、幅50mmの大きさの平板試験片を成形し、次に示す手順にてメッキを行なつた。

- (1) サンドペーパー仕上：#240、#1000のサンドペーパーにて仕上げた。
- (2) 脱脂：ABS用鏡面剤スリーK液(化成製品調製)を30倍希釈した水溶液に80℃で15分間浸漬した。
- (3) エッチング：ジオキサン溶液に室温で15分間浸漬後、重クロム酸カリ54g、リン酸330g、硫酸130g、水330gの組成の水溶液に65℃で1分間浸漬した。
- (4) センシタイジング：マーボンキヤタリストA-30

(奥野製薬工業) 50cc、塩酸 50cc、水 250cc
の組成の液中に室温で3分間浸漬した。

- (5) アクチベイティング：マーボンアクセレーター
D 25 (奥野製薬工業) 20g、硫酸 80cc、水
1000cc の組成の液中に室温で5分間浸漬した。
- (6) 中和：硫酸の5重量%水溶液中に室温で2分
間浸漬した。
- (7) 化学銅メッキ：化学銅メッキA液 (奥野製薬工
業) 50cc、化学銅メッキB液 (奥野製薬工業)
50cc、水 200cc の組成のメッキ液に室温で10
分間浸漬した。
- (8) 電気銅メッキ：硫酸銅 220g、硫酸 50g、光沢
剤 (ユーパック (荏原ユーザライト工業)) 6cc、
水 1000cc の組成の銅メッキ液中で、銅電極を
陽極として6V、 $2A/dm^2$ 、室温にて20分間
メッキを行なった。
- (9) 電気ニッケルメッキ：硫酸ニッケル 300g、塩化
ニッケル 45g、ホウ酸 35g、光沢剤 (ユーザ
ライト (荏原ユーザライト工業))
10cc、水 1000cc の組成のニッケルメ
ッキ液中で、Ni電極を陽極として6V、 $1A/dm^2$ 、

室温にて3分間メッキを行なった。

(10) 活性化：硫酸の5重量%水溶液中、室温で2分
間浸漬した。

- (11) 電気クロムメッキ：無水クロム酸 250g、硫酸
2.5g、水 1000cc の組成のクロムメッキ液中
で、Cr電極を陽極として8V、 $10A/dm^2$ 、50℃
にて3分間メッキを行なった。尚、本メッキに
おいては、予め鉛合金を電極として6V、 $5A/dm^2$ 、
室温にて2～3時間弱電解を行なった。

得られたメッキ製品のメッキ膜の性能評価は
次の方法により測定し、結果を第1表に示す。

(A) メッキ層の厚さ測定

メッキ試験片の断面から計測顕微鏡によつて
メッキ層の厚さを測定した。

(B) メッキ層表面の光沢度

可変角度光電光沢計 (TG-105) を用い、入射、
受光角度 20° で測定し、表面鏡に対する反射率
(%) をもつて表わした。

(C) 引張接着強度

メッキ層と被メッキ材との結合力を測定する

ために、試験片のメッキ層と治具間をエポキシ
樹脂系接着剤で接着して、メッキ層に直角な引
張力によつて剥がれる場合の引張応力を測定
した。

(D) 熱サイクル試験

メッキ層と被メッキ材間の熱膨張差によつて
生ずる剪断割がれの状態を試験するもので、メ
ッキした試験片を $80^\circ C \times 120min \rightarrow 室温 \times 30min$
 $\rightarrow -20^\circ C \times 60min \rightarrow 室温 \times 30min$ の加熱冷却
熱サイクル試験を5サイクルまで試験し、試験
片のメッキ層の異状発生状態を観察した。

第 1 表

		実 施 例				比較例
		1	2	3	4	
樹脂組成物	デルリン 500 (重組部)	80	—	—	—	—
	ジュラコン M90-02 (")	—	95	85	70	100
	テイスモ-D102 (")	20	5	15	30	0
性能	(A) メッキ層の厚さ (μ)	37	36	37	38	40
	(B) 光沢度 (%)	75	68	73	73	64
	(C) 引張接着強度 (kg/cm^2)	10	4	7	11	2
	(D) 熱サイクル 試験	異常なし	一部ふくれ	異常なし	異常なし	全面剥離

第1表の結果より、ポリオキシメチレン樹脂
にチタン酸カリ繊維を5～30重量%配合した樹
脂組成物は、メッキ性が大幅に改良されることが
明らかであり、チタン酸カリ繊維の添加量と
しては5重量%以上が望ましいことがわかる。

又、混和性、成形加工性、経済性より30重量
%以下が望ましいことが判明した。

比較例 2

実施例 3 で得られた樹脂組成物による平板試
験片につき、エッチング方法としてジオキサン
溶液に室温で15分間浸漬することを省いた他は、
実施例 3 と全く同様の方法でメッキ製品を作製
し、メッキ膜の性能評価を行なった。

その結果、メッキ膜の厚さ 40 μ 、光沢度 61%、
引張強さ 3.2kg/cm² であり、熱サイクル試
験では 50% 剥離あるいはふくれがみられ、実用
性に満たないものであつた

特許出願人 大塚化学薬品株式会社

代理人 弁理士 朝 日 奈 宗 太



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.